

1
1AP20050305 13 MAR 2006

Wasserlösliche, sulfogruppenhaltige Co- und Terpolymere, deren Herstellung und Verwendung als Stabilisierer für wässrige Baustoffsysteme und wasserbasierende Anstrich- und Beschichtungssysteme

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von wasserlöslichen sulfogruppenhaltigen Co- und Terpolymeren als Stabilisierer für wässrige Baustoffsysteme auf der Basis hydraulischer Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips, Anhydrit usw. sowie in wasserbasierenden Anstrich- und Beschichtungssystemen.
- 10 Der Zusatz von Additiven zu hydraulischen bzw. latent hydraulischen Bindemitteln wie bspw. Zement oder Gips ist bekannt. Eine wichtige Gruppe an Zusatzmitteln stellt bspw. die der Fließmittel dar. Damit wird die Erleichterung der Verarbeitbarkeit und insbesondere die Verbesserung der Fließfähigkeit erreicht. Bei hochfließfähigen Mischungen ist jedoch die Tendenz zur Segregation schwererer Bestandteile und zur
- 15 Absonderung von Blutwasser auf der Oberfläche deutlich erhöht. Dies hat negative Auswirkungen auf die Verarbeitbarkeit und die Festkörpereigenschaften der erhärteten Baustoffmischung. Daher kommen Stabilisierer (auch als Anti-Segregationsmittel, Anti-Blutmittel oder Viskositätsmodifizierer bezeichnet) zum Einsatz, um diese unerwünschten Effekte zu verhindern. Üblicherweise werden
- 20 wasserlösliche nichtionische Abkömmlinge von Polysacchariden, insbesondere Cellulose- und Stärkederivate, in wässrigen Baustoffmischungen verwendet. Aber auch mikrobiell erzeugte Polysaccharide wie bspw. Welan Gum kommen entsprechend dem Stand der Technik zum Einsatz, um die unerwünschte Segregation und das Abscheiden von Blutwasser zu verhindern.
- 25 Bekannt ist auch der Einsatz von Nanosilica-Aufschlämmungen als Stabilisierer, speziell im Beton. Die Nanosilica-Aufschlämmungen (üblicherweise 20 Gew.-% Feststoffgehalt) müssen jedoch sehr hoch dosiert werden. Weiterhin sind sie nicht stabil (Absetzen des Silica) und müssen vor der Anwendung durch technisch
- 30 aufwendige Rührvorrichtungen erneut homogenisiert werden.

Auch die Zusatzmittel auf Basis wasserlöslicher nichtionischer Abkömmlinge von Polysacchariden sowie mikrobiell erzeugte Polysaccharide zeigen einige

entscheidende Nachteile beim Einsatz in wässrigen Baustoffsystemen:

- Die Anti-Segregations- und Ant-Blut-Eigenschaften werden v.a. durch eine Verdickung (Viskositätssteigerung) der Baustoffmischung erreicht, was eine negative Beeinflussung der Flieseigenschaften und somit der Verarbeitbarkeit nach sich zieht.
- Für bestimmte Baustoffanwendung (v.a. Beton) ist die Verwendung der Zusatzmittel in Form von wässrigen Lösungen notwendig. Die Herstellung von wässrigen Lösungen der bekannten Zusatzmittel ist jedoch schwierig, da z.B. Celluloseether in der Kälte und Hitze nicht gut löslich sind und teilweise ausflocken. Auch ist die (Lager-)Stabilität aufgrund von Abbaureaktion über die Zeit nicht ausreichend (bakterieller Befall).
- Viele in der Baustoffindustrie eingesetzten Cellulosederivate zeigen abbindeverzögernde Eigenschaften.

Auch in wasserbasierenden Anstrich- und Beschichtungssystemen werden entsprechend dem Stand der Technik v.a. Polysaccharidderivate eingesetzt, um das Absetzen z.B. der Pigmente zu verhindern. Dabei treten ebenfalls Probleme mit der Lagerstabilität der Mischungen aufgrund von mikrobiellem Befall auf.

Synthetische Polymere mit stabilisierenden Eigenschaften wurden in der Literatur bisher überwiegend als Additive in Bohrspülungen und bei der Bohrlochzementierung beschrieben. Dort dienen sie zur Reduzierung des Wasserverlusts von Zementschlamm in die umgebende Gesteinsformation. So werden beispielsweise in der DE 29 31 897 A1, DE 40 34 642 A1, DE 199 26 355 A1 und DE 197 52 093 C2 Co- bzw. Terpolymere auf Basis 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure als Hilfsmittel bei der Bohrlochzementierung vorgeschlagen. Diese Polymere sind auf die speziellen Anforderungen der Anwendung im Bohrloch optimiert. Bei Verwendung in Baustoffmischungen wie Mörtel und Beton bzw. wasserbasierenden Anstrich- und Beschichtungssystemen zeigen sie Nachteile für den Anwender, da entweder die Flieseigenschaften zu stark eingeschränkt werden oder die Abscheidung von Blutwasser nicht verhindert wird.

In JP 10053627 werden Terpolymere aus N-Vinylacetamid, 2-Acrylamido-2-

methypropansulfonsäure und Acrylnitril als Stabilisierer für hochfließfähigen Beton beschrieben. Diese Terpolymere zeigen zwar eine gute stabilisierende Wirkung, können aber auch die Abscheidung von Blutwasser nicht verhindern. Zudem ist das Preis/Leistungsverhältnis verglichen mit Celluloseethern deutlich schlechter, da mit dem N-Vinylacetamid ein sehr hochpreisiges Monomer verwendet wird, so dass dem Anwender ein erheblicher wirtschaftlicher Nachteil entsteht.

In der DE 198 06 482 A1 und DE 100 37 629 A1 werden sulfogruppenhaltige quartäre Polymere beschrieben, die sehr gute Wasserrückhaltungs-Eigenschaften zeigen. Darüber hinaus besitzen sie auch eine sehr gute stabilisierende Wirkung, indem sie die plastische Viskosität der Mischung stark heraufsetzen. Durch diese starke Verdickung wird allerdings die Verarbeitbarkeit der Baustoffmischung bzw. des wasserbasierenden Anstrich- und Beschichtungssystems für den Anwender in einem inakzeptablen Maße eingeschränkt. Zwar lässt sich durch Zugabe bzw. Erhöhung der Dosierung von Fließmitteln die plastische Viskosität wieder absenken, jedoch sind die zusätzlich anfallenden Kosten für das Fließmittel ein erheblicher wirtschaftlicher Nachteil für den Anwender.

Im Falle von gepumpten Baustoffsystemen (z.B. Pumpbeton, Zement- oder Calciumsulfat-Fließestriche) ist die Segregation von groben Zuschlägen ein ebenfalls oft auftretendes Problem. Durch das Absetzen v.a. des Kies kommt es zu Verstopfungen in den Schlauchleitungen, was zu erheblichen Zeitverzögerungen und somit Zusatzkosten führt. Die in der DE 198 064 82 A1 und DE 100 37 629 A1 beschriebenen sulfogruppenhaltigen quartären Polymere zeigen auch für diese Anwendung als sog. Pumphilfe gute Eigenschaften, da sie die Segregation der Zuschläge verhindern. Allerdings verursacht die Verdickung des Betons durch die zugesetzten Polymere eine deutliche Heraufsetzung des Pumpendrucks, was einen erhöhten Pumpenverschleiß zur Folge hat und somit erhebliche Folgekosten verursacht.

30

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, kostengünstige Stabilisierer für wässrige Baustoffsysteme sowie wasserbasierende Anstrich- und Beschichtungssysteme bereitzustellen, welche die genannten Nachteile des Standes

der Technik nicht aufweisen, sondern eine hervorragende stabilisierende Wirkung aufweisen und gleichzeitig die Viskosität des Systems nicht stark heraufsetzen, so dass die Verarbeitbarkeit nicht negativ beeinflusst bzw. im Falle von gepumpten Baustoffmischungen der Pumpendruck nicht signifikant erhöht wird. Weiterhin sollen
5 die Co- bzw. Terpolymere eine hohe Effektivität in der Dosierung besitzen, keine abbindeverzögernden Eigenschaften einbringen, in wässriger Lösung eine sehr gute Lagerstabilität über die Zeit zeigen sowie kompatibel mit anderen Additiven sein.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch die wasserlöslichen
10 sulfogruppenhaltigen Co- bzw. Terpolymere aus den Baugruppen a) sowie b) und/oder c) gemäß Anspruch 1.

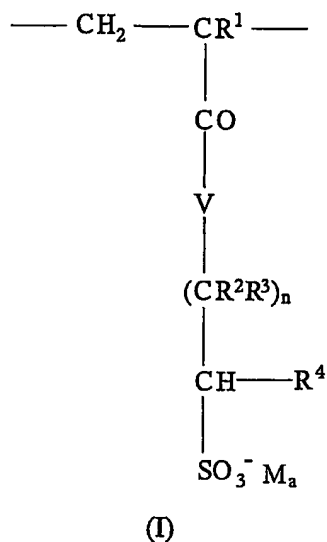
Es wurde hierbei überraschenderweise gefunden, dass diese Produkte bei deutlich geringerer Dosierung im Vergleich zu konventionellen Stabilisierern eine
15 hervorragende Wirksamkeit aufweisen. Darüber hinaus setzen sie die Viskosität der Baustoffmischung bzw. des wasserbasierenden Anstrich- und Beschichtungssystems nicht wesentlich herauf, so dass keine negative Auswirkung auf die Verarbeitbarkeit beobachtet wird.

Auch beim Einsatz als Pumphilfsmittel in Baustoffsystemen (z.B. Pumpbeton, Zement- oder Calciumsulfat-Fließestrich) wird eine sehr gute stabilisierende Wirkung
20 gefunden, ohne dass der Pumpendruck wesentlich heraufgesetzt wird, was einen weiteren erheblichen Vorteil für den Anwender darstellt.

Weiterhin weisen die wässrigen Lösungen der Co- und Terpolymere eine sehr gute Lagerstabilität auf, was bei der Anwendung bspw. im Beton ebenfalls einen deutlichen
25 Vorteil in der Praxis mit sich bringt.

Die erfindungsgemäßen Polymere enthalten mindestens zwei Baugruppen a), b) und/oder c).

Die erste Baugruppe a) stellt ein sulfogruppenhaltiges substituiertes Acryl- oder Methacrylderivat der Formel I dar:



mit R^1 = Wasserstoff oder Methyl, R^2 , R^3 , R^4 = Wasserstoff, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen, ggf. mit Methylgruppen substituierter Phenylrest, V = NH oder Sauerstoff und M = Wasserstoff, ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammonium oder ein organischer Aminrest, $n = 1$ bis 5 sowie $a = \frac{1}{2}$ oder 1. Als ein- oder zweiwertiges Metallkation finden vorzugsweise Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumionen Verwendung. Als organische Aminreste werden vorzugsweise substituierte Ammoniumgruppen eingesetzt, die sich ableiten von primären, sekundären oder tertiären C_1 - bis C_{20} -Alkylaminen, C_1 - bis C_{20} -Alkanolaminen, C_5 - bis C_8 -Cycloalkylaminen und C_6 - bis C_{14} -Arylaminen. Beispiele für entsprechende Amine sind Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Phenylamin sowie Diphenylamin in der protonierten Ammoniumform.

20

Die Baugruppe a) leitet sich ab von Monomeren wie 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamidobutansulfonsäure, 3-Acrylamido-3-methylbutansulfonsäure, 2-Acrylamido-2,4,4-trimethylpentansulfonsäure, 3-(Methacryloyl-oxy)-propansulfonsäure.

Besonders bevorzugt ist 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure.

Gegebenenfalls können bis zu 50 Mol-% der Baugruppen a) durch weitere sulfonsäuregruppenhaltige Struktureinheiten ersetzt sein, die sich von
5 Methallylsulfonsäure- oder Allylsulfonsäure-Monomeren ableiten.

Die zweite Baugruppe b) entspricht der Formel II:



15 (II)

worin $\text{W} = -\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-$, $-\text{CO}-\text{NR}^2-(\text{CH}_2)_x-$, $x = 1$ bis 6 darstellen und R^1 sowie R^2 oben genannte Bedeutung besitzen.

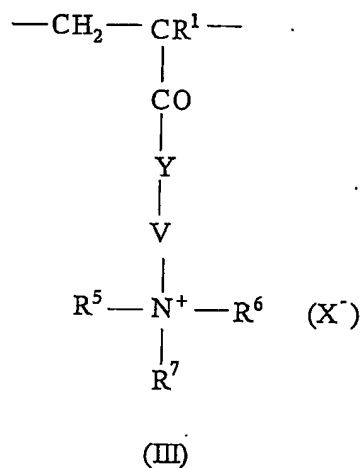
20 R^5 und R^6 stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen oder einen Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen. Diese Reste können ggf. mit Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein.

25

Als Monomere, welche die Struktur (II) bilden, kommen vorzugsweise folgende Verbindungen in Frage: [3-(Methacryloylamino)-propyl]-dimethylamin, [3-(Acryloylamino)-propyl]-dimethylamin, [2-(Methacryloyl-oxy)-ethyl]-dimethylamin usw.




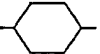
30

Die dritte Baugruppe c) entspricht der Formeln III



5

worin Y = O, NH oder NR⁵

V = $-(\text{CH}_2)_x$, , 
R⁷ = R⁵ bzw. R⁶, $-(\text{CH}_2)_x\text{---SO}_3^\ominus\text{M}_a$,  $\text{---SO}_3^\ominus\text{M}_a$,  $\text{---SO}_3^\ominus\text{M}_a$
X = Halogen (vorzugsweise Cl, Br), C₁- bis C₄-Alkylsulfat
(vorzugsweise Methylsulfat) oder C₁- bis C₄-Alkylsulfonat und
R¹, R⁵, R⁶, M, a und x oben genannte Bedeutung besitzen.

- 15 Als Monomere, welche die Struktur (III) bilden, kommen vorzugsweise folgende Verbindungen in Frage: [2-(Acryloyloxy)-ethyl]-trimethyl- ammoniumchlorid, [2-(Acryloylamino)-ethyl]-trimethyl-ammoniumchlorid, [2-(Acryloyloxy)-ethyl]-trimethyl- ammoniummethosulfat, [2-(Methacryloyl-oxy)-ethyl]-trimethylammoniumchlorid bzw. -methosulfat, [3-(Methacryloylamino)-propyl]-
- 20 trimethylammoniumchlorid, N-(3-Sulfopropyl)-N-methylacryloxyethyl-N'-N-dimethyl-ammonium-betain, N-(3-Sulfopropyl)-N-methylacrylamidopropyl-N,N-dimethyl-ammonium-betain und 1-(3-Sulfopropyl)-2-vinyl-pyridinium-betain.

Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung noch möglich, dass bis zu 50 Mol-%

der Baugruppen a), b) oder c) durch Struktureinheiten ersetzt sind, die sich von Acrylamid- oder N,N-Dimethylacrylamid-Monomeren ableiten.

5 Gegebenenfalls können die Co- und Terpolymere zusätzlich durch den Einbau von kleinen Mengen Vernetzer eine leicht verzweigte oder vernetzte Struktur erhalten. Beispiele für solche Vernetzer-Komponenten sind Triallylamin, Triallylmethylammoniumchlorid, Tetraallylammoniumchlorid und N,N'-Methylenbisacrylamid. Diese Verbindungen dürfen nur in solchen Mengen eingesetzt werden, dass immer noch wasserlösliche Co- bzw. Terpolymere erhalten
10 werden. Generell wird die Konzentration selten über 0,1 Mol-% liegen, ein Fachmann kann jedoch leicht die maximal einsetzbare Menge Vernetzer-Komponente bestimmen.

Es ist als erfindungswesentlich anzusehen, dass die Co- bzw. Terpolymere 3 bis 96
15 Mol-% der Baugruppe a), 3 bis 96 Mol-% der Baugruppe b) und/oder 0,05 bis 75 Mol-% der Baugruppe c) enthalten. Vorzugsweise verwendete Polymere enthalten 40 bis 80 Mol-% a), 10 bis 55 Mol-% b) und/oder 2 bis 30 Mol-% c).

Es hat sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung als besonders vorteilhaft erwiesen,
20 dass der molare Anteil der Baugruppe c) um mindestens 5 Mol-% niedriger ist als der molare Anteil der Baugruppe a).

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Copolymere erfolgt in an sich bekannter Weise durch Verknüpfung der die Strukturen a) bis c) bildenden Monomere durch
25 radikalische, ionische oder komplex koordinative Substanz-, Lösungs-, Gel-, Emulsions-, Dispersions- oder Suspensionspolymerisation. Da es sich bei den erfindungsgemäßen Produkten um wasserlösliche Copolymere handelt, ist die Polymerisation in wässriger Phase, die Polymerisation in umgekehrter Emulsion bzw. die Polymerisation in inverser Suspension bevorzugt. In besonders bevorzugten
30 Ausführungsformen erfolgt die Umsetzung als Gelpolymerisation in wässriger Phase.

Bei der bevorzugten Gelpolymerisation ist es vorteilhaft, wenn man bei niedrigen Reaktionstemperaturen und mit einem geeigneten Initiatorsystems polymerisiert.

Durch die Kombination zweier Initiatorsysteme (Azoinitiatoren und Redoxsystem), die zuerst photochemisch bei niedrigen Temperaturen und anschließend aufgrund der Exothermie der Polymerisation thermische gestartet werden, kann ein Umsatz von $\geq 99\%$ erreicht werden.

5

Sonstige Hilfsmittel, wie Molekulargewichtsregler, z. B. Thioglykolsäure, Mercaptoethanol, Ameisensäure und Natriumhypophosphit können ebenfalls verwendet werden.

- 10 Die Aufarbeitung des Gelblocks wird durch die Verwendung eines Trennmittels (z.B. Sitren 595 von der Firma Goldschmidt), welches das Verkleben des Gelgranulats verhindert, erleichtert. Die rieselfähigen Gelteilchen sind deshalb leichter auf ein Trockengitter zu verteilen. Dadurch wird der Trocknungsprozess erleichtert und es können sogar die Trockenzeiten verkürzt werden.

15

- Die Gelpolymerisation erfolgt vorzugsweise bei -5 bis $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, wobei die Konzentration der wässrigen Lösung bevorzugt auf 40 bis 70 Gew.-% eingestellt wird. Zur Durchführung der Polymerisation gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das sulfogruppenhaltige (Meth-) Acrylderivat in Form seiner handelsüblichen Säureform in Wasser gelöst, durch Zugabe eines
- 20 Alkalimetallhydroxids neutralisiert, unter Rühren mit weiteren erfindungsgemäß zu verwendenden Monomeren sowie mit Puffern, Molekulargewichtsreglern u.a. Polymerisationshilfsmitteln vermischt. Nach Einstellung des Polymerisations-pH-Wertes, der vorzugsweise zwischen 4 und 9 liegt, erfolgt eine Spülung des Gemisches mit einem Schutzgas wie Helium oder Stickstoff und anschließend die Aufheizung
- 25 oder Abkühlung auf die entsprechende Polymerisationstemperatur. Wählt man die ungerührte Gelpolymerisation als Ausführungsform, wird in bevorzugten Schichtdicken von 2 bis 20 cm, insbesondere 8 bis 10 cm bei adiabatischen Reaktionsbedingungen polymerisiert. Die Polymerisation wird durch Zugabe des
- 30 Polymerisationsinitiators und durch Bestrahlung mit UV-Licht bei niedrigen Temperaturen (zwischen -5 und $10\text{ }^{\circ}\text{C}$) gestartet. Das Polymer wird nach vollständigem Umsatz der Monomere unter Einsatz eines Trennmittels (z.B. Sitren 595 von der Firma Goldschmidt) zerkleinert, um durch eine größere Oberfläche das

Trocknen zu beschleunigen.

Durch die möglichst schonenden Reaktions- und Trocknungsbedingungen können vernetzende Nebenreaktionen vermieden werden, so dass man Polymere erhält, die einen sehr geringen Gelanteil besitzen.

5

Die erfindungsgemäßen Co- bzw. Terpolymere besitzen vorzugsweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 50.000 bis 20.000.000 g/Mol und eignen sich hervorragend als Zusatzmittel für wässrige Baustoffsysteme, die hydraulische Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips, Anhydrit usw. enthalten. Darüber hinaus sind sie in wasserbasierenden Anstrich- und Beschichtungssystemen anwendbar.

10

Die bevorzugten Einsatzmengen der erfindungsgemäßen Co- bzw. Terpolymere liegen in Abhängigkeit von der Verwendungsart zwischen 0,01 und 5 Gew.-% bezogen auf das Trockengewicht des Baustoff-, Anstrich- bzw. Beschichtungssystems.

15

Die getrockneten Copolymere werden in Pulverform für Trockenmörtelanwendungen (z.B. Vergussmörtel, Fließestriche auf Basis Calciumsulfat) ihrer erfindungsgemäßen Verwendung zugeführt. Im Beton dagegen werden Zusatzmittel allgemein und auch Stabilisierer im speziellen bevorzugt in Form wässriger Lösungen eingesetzt. Dabei darf die Viskosität der Stabilisierer-Lösungen nicht über ca. 1000 mPa*s liegen, da sonst das Handling durch den Anwender unzumutbar erschwert wird.

20

Die erfindungsgemäßen Polymere lassen sich gut in Wasser lösen, ergeben aber in allen Fällen bei einer Konzentration von 1 Mol-% eine Lösungsviskosität von unter 1000 mPa*s (siehe Tabelle 2). Für den Anwender ist aber aus logistischen Gründen (Vorratshaltung etc.) ein möglichst hoher Wirkstoffgehalt der wässrigen Stabilisierierlösung vorteilhaft. Bei einem Polymergehalt von 2 Mol-% ergeben sich jedoch Viskositäten, die deutlich über 1000 mPa*s liegen (siehe Tabelle 2) und somit aufgrund der hohen Viskosität für den Anwender nachteilig sind. Durch Zusatz von 1 Mol-% Salz lassen sich Viskositäten erhalten, die in allen Fällen wieder unter 1000 mPa*s liegen.

25

30

Um diesen Effekt zu erzielen, können Alkali- und Erdalkalisalze von Mineralsäuren verwendet werden, aber auch von einfachen organischen Säuren wie beispielsweise Ameisensäure oder Essigsäure. Bestimmte Salze wie Halogenide oder Nitrate wären
5 aber für den Anwender nachteilig, da sie negative Eigenschaften v.a. für die Dauerhaftigkeit des Betons mit sich bringen. Bevorzugt ist daher die Verwendung von Alkalisulfaten, besonders bevorzugt ist Natriumsulfat.

Die Co- und Terpolymere besitzen ausgezeichnete stabilisierende Eigenschaften
10 bereits in niedriger Dosierung und verleihen pigmenthaltigen Anstrichstoffen, Putzen, Klebemörteln, Spachtelmassen, Fugenfüllern, Spritzbeton, Fließbeton, selbstverdichtendem Beton, Unterwasserbeton, Unterwassermörtel u. a. hervorragende anwendungstechnische Eigenschaften sowohl im Verarbeitungs- als auch im erhärteten bzw. getrockneten Zustand. Dabei wird die Viskosität der
15 Baustoffmischung durch den Zusatz der Co- bzw. Terpolymere nicht wesentlich beeinflusst, so dass die Verarbeitbarkeit nicht beeinträchtigt wird. Außerdem weisen die wässrigen Lösungen der erfindungsgemäßen Co- und Terpolymere eine sehr gute Lagerstabilität auf.

Es werden wasserlösliche Co- und Terpolymere als Stabilisierer für wässrige Baustoffsysteme sowie wasserbasierende Anstrich- und Beschichtungssysteme beschrieben. Der Vorteil der erfindungsgemäß eingesetzten Co- und Terpolymeren gegenüber konventionellen Produkten liegt zum einen in den sehr guten stabilisierenden Eigenschaften der entsprechend hergestellten Baustoffsysteme bzw. wasserbasierenden Anstrich- und Beschichtungssysteme und zum anderen an der Tatsache, dass die Viskosität der Systeme kaum heraufgesetzt wird, so dass diese eine hervorragende Verarbeitbarkeit besitzen.

20

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

BeispieleBeispiel A1: Stabilisierer A

- 5 In einem 1 l-Dreihalskolben mit Rührer und Thermometer werden 400 g Wasser vorgelegt. Unter Rühren wurden 87 g Natriumhydroxid-Plättchen aufgelöst und langsam 450 g (2,17 Mol; 75 Mol-%) 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure zugegeben und bis zum Erhalt einer klaren Lösung gerührt. Nach Zusatz von 0,50 g Citronensäurehydrat wurden unter Rühren und Kühlen mit 5 Gew.-%ige wässrige
- 10 Natronlauge zugesetzt und ein pH-Wert von 4,60 eingestellt. Anschließend wurden 331,5 g (0,72 Mol; 25 Mol-%) [2-(Methacrylamido)-propyl]-trimethylammoniumchlorid (50 Gew.-%ige Lösung in Wasser) zugesetzt. Die Lösung wurde mit 20%iger Natronlauge auf pH = 6,0 eingestellt und durch 30 minütige Spülung mit Stickstoff inertisiert und auf ca. 5 °C abgekühlt. Die Lösung wird in
- 15 einen Plastikbehälter mit den Maßen (b*t*h) 15 cm *10cm *20 cm umgefüllt und anschließend werden nacheinander 150 mg 2,2'-Azo-bis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, 1,0 g 1 %iger Rongalitlösung und 10 g 0,1%iger tert-Butylhydroperoxidlösung zugesetzt. Die Polymerisation wird durch Bestrahlen mit UV-Licht (zwei Philips Röhren; Cleo Performance 40W) gestartet.
- 20 Nach ca. 2-3 h wird das harte Gel aus dem Plastikbehälter genommen und mit einer Schere in ca. 5 cm* 5 cm* 5 cm große Gelwürfel geschnitten. Bevor die Gelwürfel mittels eines herkömmlichen Fleischwolfs zerkleinert werden, werden Sie mit dem Trennmittel Sitren 595 (Polydimethylsiloxan-Emulsion; Firma Goldschmidt) eingestrichen. Bei dem Trennmittel handelt es sich um eine
- 25 Polydimethylsiloxanemulsion, die 1:20 mit Wasser verdünnt wurde.

Das erhaltene Gelgranulat wird gleichmäßig auf Trockengitter verteilt und in einem Umlufttrockenschrank bei ca. 90 -120 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

30

Es wurden ca. 600 g eines weißen, harten Granulats erhalten, welches mit Hilfe einer Zentrifugalmühle in einen pulverigen Zustand überführt wurde.

Beispiel A2: Stabilisierer B

Entsprechend Beispiel 1 wurde der Stabilisierer B als Terpolymer aus 65 Mol-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (I), 25 Mol-% [2-(Methacryloyl-oxy)-ethyl]-dimethylamin (II) und 10 Mol-% [3-(Methacrylamino)-propyl]-trimethylammoniumchlorid (III) hergestellt.

Beispiel A3: Stabilisierer C

Entsprechend Beispiel 1 wurde der Stabilisierer C als Mischpolymer aus 65 Mol-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (I), 15 Mol-% [2-(Methacryloyl-oxy)-ethyl]-tertiär-butylamin (II) und 20 Mol-% [2-(Acryloylamino)-ethyl]-trimethylammoniumchlorid (III) hergestellt.

Beispiel A4: Stabilisierer D

Entsprechend Beispiel 1 wurde der Stabilisierer D als Terpolymer aus 75 Mol-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (I), 20 Mol-% [2-(Methacryloyl-oxy)-ethyl]-diethylamin (II) und 5 Mol-% [3-(Methacryloylamino)-propyl]-trimethylammoniumchlorid (III) hergestellt.

Beispiel A5: Stabilisierer E

Entsprechend Beispiel 1 wurde der Stabilisierer E als Terpolymer aus 80 Mol-% 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure (I), 15 Mol-% [2-(Methacryloyl-oxy)-ethyl]-tertiär-butylamin (II) und 5 Mol-% [2-(Methacryloylamino)-ethyl]-trimethylammoniumchlorid (III) hergestellt.

In der Tabelle 1 werden die Zerkleinerungseigenschaften und die notwendigen Trocknungszeiten angegeben. Die Restfeuchte des gemahlenden Pulvers ist ein Maß für die Vollständigkeit des Trocknungsprozesses.

Tabelle 1

	Geleigen- schaften	Trocknung		Restfeuchte
		Temperatur	Zeit	
		[°C]	[min]	
Stabilisierer A	sehr harte kleine gut rieselfähige Teilchen	100	80	4
Stabilisierer B	analog Beispiel 1	90	100	6
Stabilisierer C	analog Beispiel 1	120	80	8
Stabilisierer D	analog Beispiel 1	100	70	4
Stabilisierer E	analog Beispiel 1	100	70	5

In Tabelle 2 sind Lösungsviskositäten von wässrigen Lösungen angegeben.

5 Tabelle 2

	Viskosität 1,0 % ige Lsg.	Viskosität 2,0 % ige Lsg.	Viskosität 2,0 % ige Lsg mit 1 % Na ₂ SO ₄
	[mPa*s]*	[mPa*s]*	[mPa*s]*
Stabilisierer A	767	1630	753
Stabilisierer B	845	1810	821
Stabilisierer C	674	1334	662
Stabilisierer D	910	1942	894
Stabilisierer E	963	2014	948

* 20 °C, Brookfield, in H₂O (Gemessen bei 5 Umdrehungen pro Minute)

Anwendungsbeispiele

10

Die folgenden Beispiele erläutern die stabilisierende Wirkung der erfindungsgemäßen Co- und Terpolymeren in Bezug auf die Segregations- und Fließfähigkeitseigenschaften einiger Beton- bzw. Mörtel-Rezepturen.

- 15 Die Betone wurden im Labor mit einem 50 Liter Zwangsmischer gemischt. Der Wirkungsgrad des Mixers lag bei 45 %.

Beim Mischvorgang der selbstverdichtenden Betone wurden zunächst Zuschläge und mehlfeine Stoffe 10 Sekunden im Mischer homogenisiert, bevor anschließend das
 20 Anmachwasser, das Fließmittel und der Stabilisierer (als wässrige Lösung bzw. als Pulver) zugegeben wurden. Die Mischzeit betrug 4 Minuten. Im Anschluss wurde die Frischbetonprüfungen (Setzfließmaß, Luftporen-Gehalt) durchgeführt und bewertet.

Der Konsistenzverlauf wurde über 120 Minuten beobachtet.

Für Austestungen mit selbstverdichtendem Beton wurden folgende Prüfgeräte benutzt:

- 5 Zur Bestimmung der Fließfähigkeit wurde ein sog. Abrams-Cone Setztrichter (Innendurchmesser oben 100 mm, Innendurchmesser unten 200 mm, Höhe 300 mm) verwendet (Setzfließmaß = über zwei senkrecht zueinander stehende Achsen gemessener und gemittelter Durchmesser des Betonkuchens in cm).
- 10 Die Bestimmung des Setzfließmaßes wurde pro Mischung fünfmal durchgeführt, und zwar zu den Zeitpunkten $t = 0, 30, 60, 90$ und 120 Minuten nach Mischende, wobei die Mischung vor der jeweiligen Fließmaßbestimmung mit dem Betonmischer 60 Sekunden lang wieder durchgemischt wurde.
- 15 Zur Bestimmung des Luftporengehaltes wurde ein Luftporentopf (Inhalt 8 Liter) verwendet, wie er in DIN 1048 (T1) beschrieben ist.

Das Bluten (Abscheidung von Wasser an der Oberfläche des noch nicht erhärteten Baustoffs) und die Segregation der Mischungen wurden visuell beurteilt.

20

Beim Mischvorgang der Betone gemäß DIN 1048 (T 1) wurden zunächst Zuschläge und mehlfeine Stoffe 10 Sekunden im Mischer homogenisiert, bevor anschließend 13 Gew.-% des Anmachwassers zugegeben wurde und zwei Minuten gemischt wurde. Anschließend wurde das restliche Wasser zugegeben und für eine weitere Minute

25 gemischt, bevor das Fließmittel und der Stabilisierer zugegeben wurden und diese ebenfalls eine Minute lang gemischt wurden.

Das Ausbreitmaß wurde gemäß DIN 1048 (T 1) bestimmt und zwar zu den Zeitpunkten $t = 0, 30, 60, 90$ und 120 Minuten nach Mischende.

- 30 Die zementären Mörtel und Anhydrit-Fließestriche wurden im Labor mit einem Mörtelmischer nach DIN EN 196-1 gemischt. Auch der Mischvorgang wurde wie in DIN EN 196-1 beschrieben durchgeführt. Die Mischzeit betrug 4 min.
Die Fließmaße (= Durchmesser des Ausbreitkuchens in cm) wurden mit einem in DIN

EN 196 Teil 3 beschriebenen Vicat-Ring (Innendurchmesser oben = 70 mm, Innendurchmesser unten = 80 mm, Höhe = 40 mm) auf einer ebenen, trockenen Glasplatte bestimmt (die Mischung wurde vor der Fließmaßbestimmung mit dem Löffel 60 Sekunden lang wieder aufgerührt).

5

Kelco-Crete (Welan Gum) der Fa. CP Kelco, Stabilisierer ST 2 (Celluloseether) der Fa. Sika Addiment (Leimen) sowie die Celluloseether Tylose H 20 P2 und Tylose MH 2000 YP2 (Produkte der Fa. Clariant GmbH), Frankfurt wurden als Vergleichssubstanzen zu den erfindungsgemäßen Co- bzw. Terpolymeren eingesetzt.

Beispiel B1: Selbstverdichtender Beton mit geringem Feinkornanteil

Vergleich von konventionellem und erfindungsgemäßigem Stabilisierer.

- 5 Rezepturen: Feinkornanteil 450 kg/m³ (Zement + Flugasche)

	ohne Stabilisierer (Vergleich)	Kelco-Crete Handelsprodukt der Fa. CP Kelco (Vergleich)	Erfindungsgemäßer Stabilisierer A (Erfindung)
CEM I 42,5 R	275 kg/m ³	275 kg/m ³	275 kg/m ³
Sand (0-2 mm)	868 kg/m ³	868 kg/m ³	868 kg/m ³
Kies (2-8 mm)	330 kg/m ³	330 kg/m ³	330 kg/m ³
Kies (8-16 mm)	538 kg/m ³	538 kg/m ³	538 kg/m ³
Flugasche	175 kg/m ³	175 kg/m ³	175 kg/m ³
Melflux 2453 L ¹⁾	3,1 kg/m ³	3,1 kg/m ³	3,1 kg/m ³
Stabilisierer	-	77,0 g/m ³	49,8 g/m ³ ²⁾
Wasser	160 kg/m ³	160 kg/m ³	155 kg/m ³

¹⁾ Produkt der Fa. Degussa Construction Polymers GmbH, Trostberg

²⁾ Zugabe als 1 M.-%ige wässrige Lösung des Stabilisierers A (der Wassergehalt des Stabilisierers wird vom Gesamt-Anmachwasser abgezogen).

- Wie die Ergebnisse zeigen (siehe Abbildung 1), wird bei deutlich niedrigerer
- 10 Dosierung des erfindungsgemäßen Stabilisierers die Verarbeitbarkeit verbessert. Mit dem erfindungsgemäßen Copolymer wird eine deutlich fließfähigere Mischung erhalten, die auch über die Zeit sehr gute Verarbeitungseigenschaften zeigt. Dabei wird keine Abscheidung von Blutwasser und keine Segregation beobachtet.

Tabelle 3:

Vergleich der Beton-Eigenschaften mit dem konventionellen und erfindungsgemäßen Stabilisierer A.

	Ohne Stabilisierer (Vergleich)	Kelco-Crete Handelsprodukt der Fa. CP Kelco (Vergleich)	Erfindungsgemäßer Stabilisierer A (Erfindung)
Bluten	stark	kein	kein
Segregation	stark	kein	Kein
Luftporengehalt nach 0 min	1,7 %	2,1 %	1,7 %
Luftporengehalt nach 30 min	2,1 %	2,0 %	1,8 %
Luftporengehalt nach 60 min	2,2 %	2,3 %	1,7 %
Luftporengehalt nach 90 min	2,4 %	2,3 %	2,0 %
Luftporengehalt nach 120 min	2,8 %	2,5 %	2,1 %
Druckfestigkeit nach 1 Tag	6,3 N/mm ²	10,5 N/mm ²	11 N/mm ²
Druckfestigkeit nach 7 Tagen	23,4 N/mm ²	39 N/mm ²	40 N/mm ²
Druckfestigkeit nach 14 Tagen	37,5 N/mm ²	47 N/mm ²	49 N/mm ²
Druckfestigkeit nach 28 Tagen	47,6 N/mm ²	55 N/mm ²	57 N/mm ²

- 5 Die Ergebnisse zeigen, dass die Verarbeitbarkeit des Selbstverdichtenden Betons bei Zusatz des erfindungsgemäßen Stabilisierers A verbessert wird. Die Biegezug- und Druckfestigkeiten werden durch die erfindungsgemäßen Stabilisierer nicht nachteilig beeinflusst.

Beispiel B2: Selbstverdichtender Beton mit mittlerem Feinkornanteil

Vergleich von konventionellem und erfindungsgemäßem Stabilisierer B.

Rezepturen: Feinkornanteil 505 kg/m³ (Zement + Flugasche)

5

	Ohne Stabilisierer (Vergleich)	Kelco-Crete Handelsprodukt der Fa. CP Kelco (Vergleich)	Erfindungsgemäßer Stabilisierer B (Erfindung)
CEM I 42,5 R	290 kg/m ³	290 kg/m ³	290 kg/m ³
Sand (0-2 mm)	814 kg/m ³	814 kg/m ³	814 kg/m ³
Kies (2-8 mm)	343 kg/m ³	343 kg/m ³	343 kg/m ³
Kies (8-16 mm)	517 kg/m ³	517 kg/m ³	517 kg/m ³
Flugasche	215 kg/m ³	215 kg/m ³	215 kg/m ³
Melflux 2453 L ¹⁾	3,3 kg/m ³	3,3 kg/m ³	3,3 kg/m ³
Stabilisierer	-	84,10 g/m ³	53,9 g/m ³ ²⁾
Wasser	160 kg/m ³	160 kg/m ³	160 kg/m ³

¹⁾ Produkt der Fa. Degussa Construction Polymers GmbH, Trostberg

²⁾ Zugabe als 1 M.-%ige wässrige Lösung des Stabilisierers B (der Wassergehalt des Stabilisierers wird vom Gesamt-Anmachwasser abgezogen).

10 Wie die Ergebnisse zeigen (siehe Abbildung 2), wird mit dem erfindungsgemäßen Stabilisierer B bei deutlich niedrigerer Dosierung die Verarbeitbarkeit verbessert. Abscheidung von Blutwasser und Segregation wird nicht beobachtet. Mit dem erfindungsgemäßen Copolymer wird eine deutlich fließfähigere Mischung erhalten, die auch über die Zeit sehr gute Verarbeitungseigenschaften zeigt.

Tabelle 4:

Vergleich der Beton-Eigenschaften mit dem konventionellen und erfindungsgemäßen Stabilisierer B.

	Ohne Stabilisierer (Vergleich)	Kelco-Crete Handelsprodukt der Fa. CP Kelco (Vergleich)	Erfindungsgemäßer Stabilisierer B (Erfindung)
Bluten	Stark	kein	Kein
Segregation	Stark	kein	Kein
Luftporengehalt nach 0 min	0,8 %	2,0 %	2,0 %
Luftporengehalt nach 30 min	1,2 %	2,2 %	1,9 %
Luftporengehalt nach 60 min	1,3 %	2,2 %	1,9 %
Luftporengehalt nach 90 min	1,7 %	2,4 %	2,0 %
Luftporengehalt nach 120 min	2,7 %	2,6 %	2,1 %
Druckfestigkeit nach 1 Tag	2,1 N/mm ²	15 N/mm ²	16 N/mm ²
Druckfestigkeit nach 7 Tagen	35,6 N/mm ²	46 N/mm ²	46 N/mm ²
Druckfestigkeit nach 14 Tagen	48,2 N/mm ²	53 N/mm ²	56 N/mm ²
Druckfestigkeit nach 28 Tagen	55,7 N/mm ²	63 N/mm ²	64 N/mm ²

- 5 Die Ergebnisse zeigen, dass die Verarbeitbarkeit des Selbstverdichtenden Betons bei Zusatz des erfindungsgemäßen Stabilisierers B verbessert wird. Die Biegezug- und Druckfestigkeiten werden durch die erfindungsgemäßen Stabilisierer nicht nachteilig beeinflusst.

Beispiel B3: Beton gemäß DIN 1048 (T1)

Vergleich von konventionellem und erfindungsgemäßem Stabilisierer C.

Rezepturen:

	Ohne Stabilisierer (Vergleich)	Stabilisierer ST 2 Handelsprodukt der Fa. Sika Addiment, Leimen (Vergleich)	Erfindungsgemäßer Stabilisierer C (Erfindung)
CEM I 42,5 R	295 kg/m ³	295 kg/m ³	295 kg/m ³
Sand (0-2 mm)	402 kg/m ³	402 kg/m ³	402 kg/m ³
Kies (2-8 mm)	326 kg/m ³	326 kg/m ³	326 kg/m ³
Kies (8-16 mm)	1094 kg/m ³	1094 kg/m ³	1094 kg/m ³
Flugasche	70 kg/m ³	70 kg/m ³	70 kg/m ³
Micro-Air ¹⁾	0,3 kg/m ³	0,3 kg/m ³	0,3 kg/m ³
Melflux 2453 L ²⁾	2,4 kg/m ³	2,4 kg/m ³	2,4 kg/m ³
Stabilisierer	-	5,5 g/m ³	1,28 g/m ³ ³⁾
Wasser	160 kg/m ³	160 kg/m ³	160 kg/m ³

5

¹⁾ Produkt der Fa. Masterbuilders Inc., Cleveland

²⁾ Produkt der Fa. Degussa Construction Polymers GmbH, Trostberg

³⁾ Zugabe als 1 M.-%ige wässrige Lösung des Stabilisierers C (der Wassergehalt des Stabilisierers wird vom Gesamt-Anmachwasser abgezogen).

Tabelle 5:

Vergleich der Beton-Eigenschaften mit dem konventionellen und erfindungsgemäßen Stabilisierer C.

	ohne Stabilisierer (Vergleich)	Stabilisierer ST 2 Handelsprodukt der Fa. Sika Addiment, Leimen (Vergleich)	Erfindungsgemäßer Stabilisierer C (Erfindung)
Bluten	stark	kein	Kein
Segregation	stark	kein	Kein
Ausbreitmaß nach 0 min	58	62	63 cm
Ausbreitmaß nach 30 min	55	58	60 cm
Ausbreitmaß nach 60 min	49	55	58 cm
Ausbreitmaß nach 90 min	45	50	54 cm
Ausbreitmaß nach 120 min	41	44	50 cm
Druckfestigkeit nach 7 Tagen	38,1 N/mm ²	41,4 N/mm ²	45,1 N/mm ²
Druckfestigkeit nach 14 Tagen	48,8 N/mm ²	51,1 N/mm ²	52,5 N/mm ²
Druckfestigkeit nach 28 Tagen	55,2 N/mm ²	57,5 N/mm ²	58,6 N/mm ²

- 5 Die Ergebnisse zeigen, dass die Verarbeitbarkeit des Betons bei Zusatz des erfindungsgemäßen Stabilisierers C verbessert wird, da höhere Ausbreitmaße ohne Abscheidung von Blutwasser und Segregation gefunden werden. Die Biegezug- und Druckfestigkeiten werden durch die erfindungsgemäßen Stabilisierer nicht nachteilig beeinflusst.

Beispiel B4: Vergussmörtel

Vergleich von konventionellem und erfindungsgemäßem Stabilisierer D.

Rezepturen:

	Ohne Stabilisierer (Vergleich)	Tylose H 20 P2 Produkt der Fa. Clariant GmbH, Frankfurt (Vergleich)	Erfindungsgemäßer Stabilisierer D (Erfindung)
CEM I 52,5 R	680,00 g	680,00 g	680,00 g
Normensand (0-2 mm) ¹⁾	1445,00 g	1445,00 g	1445,00 g
EFA-Füller ²⁾	51,00 g	51,00 g	51,00 g
CSA 20 ³⁾	30,22 g	30,22 g	30,22 g
Zement/AL-Pulver (995/5) ⁴⁾	1,89 g	1,89 g	1,89 g
Melflux 1641 F ⁵⁾	3,4 g	3,4 g	3,4 g
Stabilisierer	-	0,8 g	0,2 g
Wasser	217,6 g	217,6 g	217,6 g

5

¹⁾ gemäß DIN EN 196-1

²⁾ Produkt der Fa. Bau Mineral, Herten

³⁾ Calciumsulfoaluminat, Produkt der Fa. Denka, Japan

⁴⁾ Mischung aus 995 Gewichtsteilen CEM I 52,5 R und 5 Gewichtsteilen Al-Pulver (Standard SK I, Produkt der Fa. Eckart, Fürth)

10

⁵⁾ Produkt der Fa. Degussa Construction Polymers GmbH, Trostberg

Tabelle 6:

Vergleich der Mörtel-Eigenschaften mit dem konventionellen und erfindungsgemäßen Stabilisierer D.

	ohne Stabilisierer (Vergleich)	Tylose H 20 P2 Produkt der Fa. Clariant GmbH, Frankfurt (Vergleich)	Erfindungsgemäßer Stabilisierer D (Erfindung)
Bluten	stark	kein	kein
Segregation	stark	kein	kein
Fließmaß nach 0 min	33 cm	27 cm	29 cm
Fließmaß nach 30 min	31 cm	25 cm	28 cm
Fließmaß nach 60 min	26 cm	23 cm	26 cm

- 5 Die Ergebnisse zeigen, dass die Verarbeitbarkeit des Vergussmörtels bei Zusatz des erfindungsgemäßen Stabilisierers D verbessert wird.

Beispiel B5: Fließestrich auf Basis Synthese-Anhydrit

Vergleich von konventionellem und erfindungsgemäßem Stabilisierer E.

Rezepturen:

	ohne Stabilisierer (Vergleich)	Tylose MH 2000 YP2 Produkt der Fa. Clariant GmbH, Frankfurt (Vergleich)	Erfindungsgemäßer Stabilisierer E (Erfindung)
Synthese-Anhydrit	350,00 g	350,00 g	350,00 g
Normensand (0-2 mm)	402,70 g	402,40 g	402,55 g
Quarz-Füller	240,00 g	240,00 g	240,00 g
CEM I 42,5 R	7,00 g	7,00 g	7,00 g
Melflux 1641 F ¹⁾	0,30 g	0,30 g	0,30 g
Stabilisierer	-	0,30 g	0,15 g
Wasser	170,00 g	170,00 g	170,00 g

5 ¹⁾ Produkt der Fa. Degussa Construction Polymers GmbH, Trostberg

Wie die Ergebnisse zeigen (siehe Abbildung 3), wird bei Zusatz des erfindungsgemäßen Polymers die Verarbeitbarkeit verbessert.

10 **Tabelle 7:**

Vergleich der Fließestrich-Eigenschaften mit dem konventionellen und erfindungsgemäßen Stabilisierer.

	Ohne Stabilisierer (Vergleich)	Tylose MH 2000 YP2 Produkt der Fa. Clariant GmbH, Frankfurt (Vergleich)	Erfindungsgemäßer Stabilisierer E ¹⁾ (Erfindung)
Bluten	stark	kein	kein
Segregation	stark	kein	kein

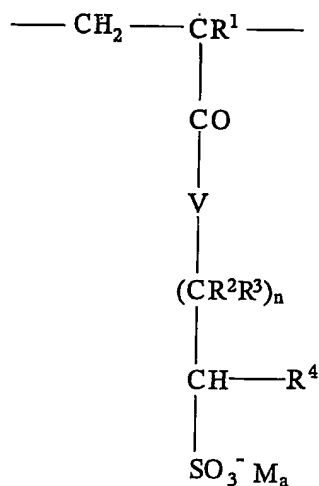
Ansprüche

5

1. Wasserlösliche sulfogruppenhaltige Co- und Terpolymeren mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 50 000 bis 20 000 000 g/mol enthaltend

a) 3 bis 96 Mol-% Baugruppen der Formel I

10



(I)

wobei R^1 = Wasserstoff oder Methyl

$\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$ = Wasserstoff, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 C-Atomen, ggf. mit Methylgruppen substituierter Phenylrest

V = NH oder Sauerstoff

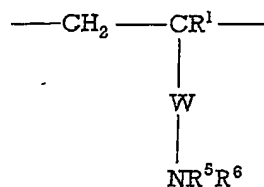
M = Wasserstoff, ein oder zweiwertiges Metallkation, Ammonium oder ein organischer Aminrest

n = 1 bis 5

a = $\frac{1}{2}$ oder 1

bedeuten,

b) 3 bis 96 Mol-% Baugruppen der Formel II



(II)

5 worin W = -CO(O)-(CH₂)_x-, -CO-NR²-(CH₂)_x-

x = 1 bis 6

R⁵ und R⁶ = Wasserstoff, ggf. substituierter aliphatischer

Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen,

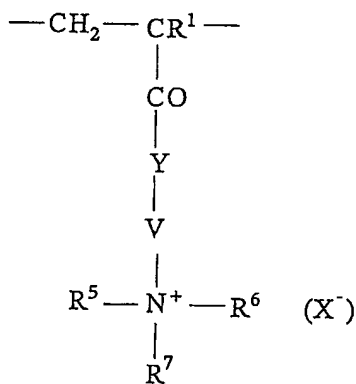
cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-

10 Atomen, Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen darstellt und

R¹ und R² oben genannte Bedeutung besitzt,

und/oder

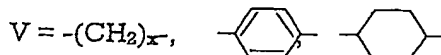
15 c) 0,05 bis 75 Mol-% Baugruppen der Formel III



(III)

worin Y = O, NH oder NR⁵

V = -(CH₂)_x-,



R⁷ = R⁵ bzw. R⁶, -(CH₂)_x-SO₃⁻M_a, -SO₃⁻M_a, -SO₃⁻M_a, -SO₃⁻M_a

X = Halogen, C₁-bis C₄-Alkylsulfat oder C₁-bis C₄-Alkylsulfonat

und R^1 , R^5 , R^6 , M, a und x oben genannte Bedeutung besitzen,
als Stabilisierer für wässrige Baustoffsysteme und wasserbasierende Anstrich- und
Beschichtungssysteme.

5

2. Copolymere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das ein- oder
zweiwertige Kation ein Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesium-Ion
darstellt und dass X = Chlor, Brom, Sulfat oder Methylsulfat darstellt.
- 10 3. Copolymere nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die
Baugruppe a) aus 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder deren Salzen
besteht.
4. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass bis
15 zu 50 Mol-% der Baugruppen a), b) oder c) durch Struktureinheiten ersetzt sind,
die sich von Acrylamid- oder N,N-Dimethylacrylamid-Monomeren ableiten.
5. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass bis
zu 50 Mol-% der Baugruppen a) durch andere sulfogruppenhaltige
20 Struktureinheiten ersetzt sind, die sich von Methallylsulfonsäure- oder
Allylsulfonsäure-Monomeren ableiten.
6. Copolymere nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen
Aminreste vorzugsweise substituierte Ammoniumgruppen darstellen, die sich
25 ableiten von primären, sekundären oder tertiären C_1 - bis C_{20} -Alkylaminen, C_1 - bis
 C_{20} -Alkanolaminen, C_5 - bis C_8 -Cycloalkylaminen und C_6 - bis C_{14} -Arylaminen.
7. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die
Kohlenwasserstoff- oder Arylreste von R^5 und R^6 noch mit Hydroxyl-, Carboxyl-
30 oder Sulfonsäuregruppen substituiert sind.
8. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie
aus 40 bis 80 Mol-% der Baugruppe a), 10 bis 55 Mol-% der Baugruppe b)

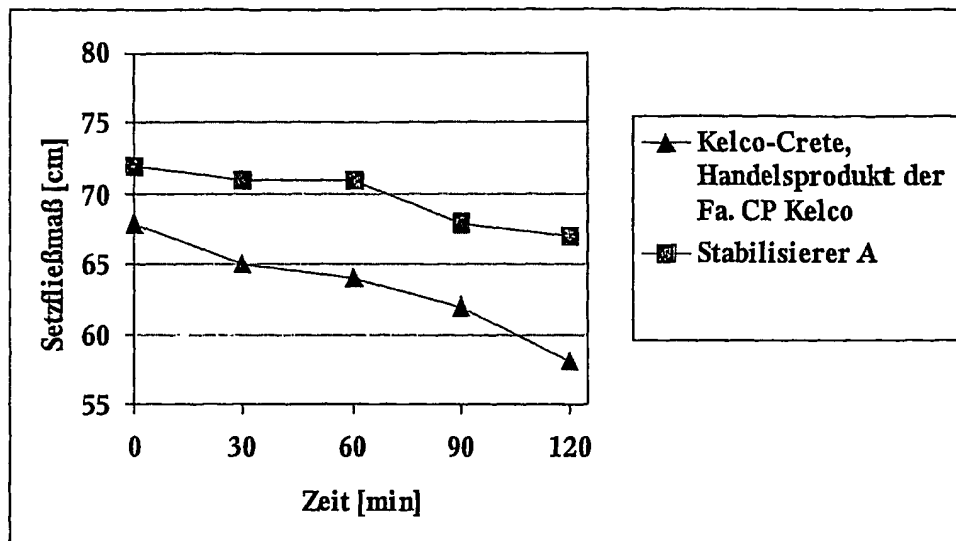
und/oder 7 bis 25 Mol-% der Baugruppe c) bestehen.

- 5 9. Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der molare Anteil der Baugruppe c) um mindestens 5 Mol-% niedriger ist als der molare Anteil der Baugruppe a).
- 10 10. Verfahren zur Herstellung der Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man durch Zusetzung von 3 bis 96 Mol-% eines die Baugruppe a) bildenden Monomers, 3 bis 96 Mol-% eines die Baugruppe b) bildenden Monomers und/oder 0,05 bis 75 Mol-% eines die Baugruppe c) bildenden Monomers in Form einer radikalischen, ionischen oder komplex-koordinativen Substanz-, Lösungs-, Gel-, Emulsions-, Dispersions- oder Suspensionspolymerisation herstellt.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man 40 bis 80 Mol-% eines die Baugruppe a) bildenden Monomers, 10 bis 55 Mol-% eines die Baugruppe b) bildenden Monomers und/oder 2 bis 30 Mol-% eines die Baugruppe c) bildenden Monomers umsetzt.
- 20 12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Form einer Gelpolymerisation in wässriger Phase durchführt.
- 25 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Gelpolymerisation bei einer Temperatur von -5° bis $+50^{\circ}\text{C}$ und einer Konzentration der wässrigen Lösung von 40 bis 70 Gew.-% durchführt.
- 30 14. Verwendung der Copolymere nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Stabilisierer für wässrige Baustoffsysteme und wasserbasierende Anstrich- und Beschichtungssysteme.

15. Verwendung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Co- und Terpolymere in einer Menge von 0,01 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Trockengewicht des Baustoff-, Anstrich- bzw. Beschichtungssystem eingesetzt werden.
- 5
16. Verwendung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrigen Baustoffsysteme als hydraulische Bindemittel, Zement, Kalk, Gips, Anhydrit usw. enthalten.
- 10
17. Verwendung nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Co- oder Terpolymere in Form einer wässrigen Lösung mit einem Feststoffgehalt von 0,2 bis 3 Gew.-% eingesetzt werden.

Abbildung 1

Zeitlicher Verlauf der Setzfließmaße für die in Beispiel 1 genannten Rezepturen.

**Abbildung 2**

Zeitlicher Verlauf der Setzfließmaße für die in Beispiel 2 genannten Rezepturen.

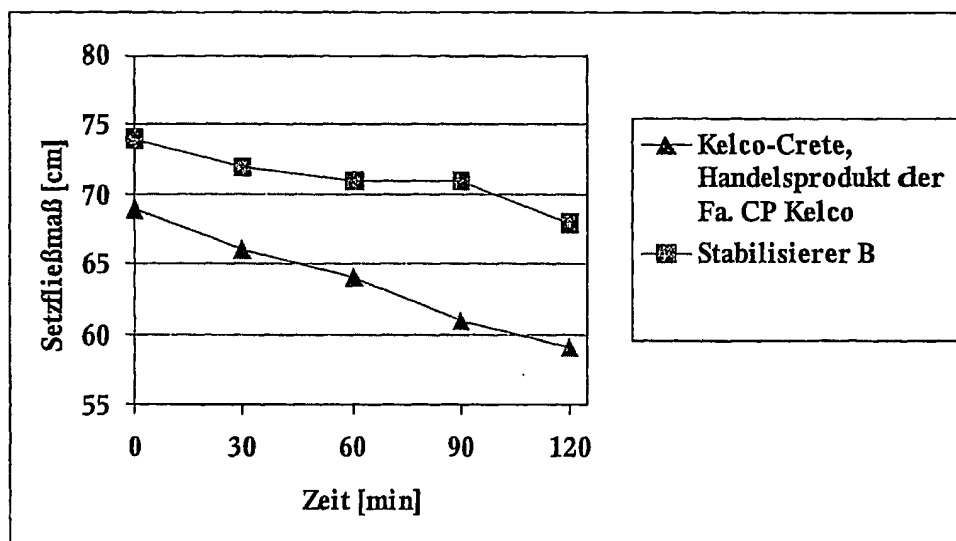
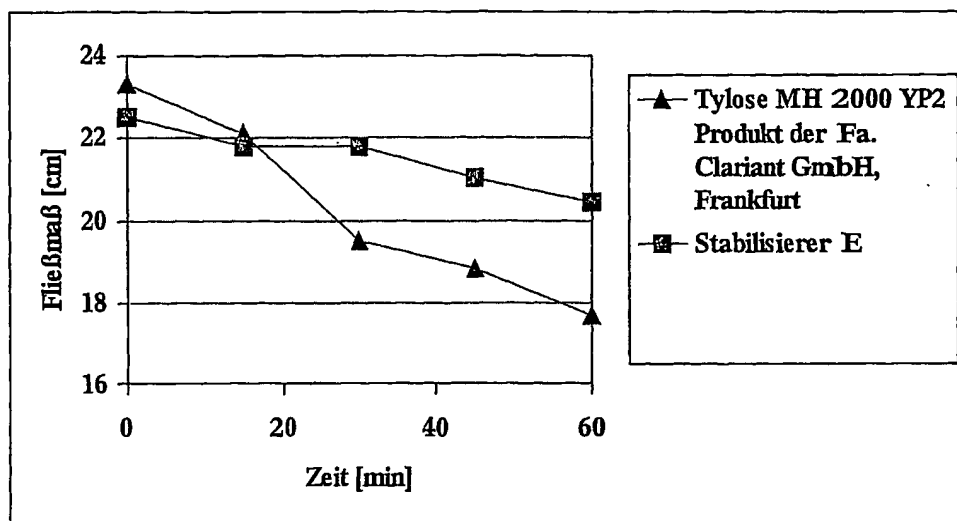


Abbildung 3

Zeitlicher Verlauf der Fließmaße für die in Beispiel 5 genannten Rezepturen.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ional Application No
PCT/EP2004/011786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F220/38 C04B24/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C04B C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 395 853 B1 (OSWALD REINHARD J ET AL) 28 May 2002 (2002-05-28) cited in the application claim 1 column 6, lines 35-38 column 9, lines 34-43	1-17
X	US 6 187 887 B1 (ALBRECHT GERHARD ET AL) 13 February 2001 (2001-02-13) cited in the application claims column 7, lines 10-19	1-17

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 February 2005

Date of mailing of the international search report

28/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Simmerl, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

ational Application No

PCT/EP2004/011786

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6395853	B1	28-05-2002	DE 19926355 A1 14-12-2000
			EP 1059316 A1 13-12-2000
			NO 20002994 A 11-12-2000
US 6187887	B1	13-02-2001	DE 19806482 A1 19-08-1999
			AT 245666 T 15-08-2003
			CA 2262068 A1 17-08-1999
			DE 59906315 D1 28-08-2003
			EP 0936228 A1 18-08-1999
			ES 2205612 T3 01-05-2004
			JP 11335426 A 07-12-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011786

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F220/38 C04B24/16

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C04B C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 395 853 B1 (OSWALD REINHARD J ET AL) 28. Mai 2002 (2002-05-28) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 Spalte 6, Zeilen 35-38 Spalte 9, Zeilen 34-43 -----	1-17
X	US 6 187 887 B1 (ALBRECHT GERHARD ET AL) 13. Februar 2001 (2001-02-13) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche Spalte 7, Zeilen 10-19 -----	1-17

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Februar 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/02/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Simmerl, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören ,

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/011786

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6395853	B1	28-05-2002	DE 19926355 A1 14-12-2000
			EP 1059316 A1 13-12-2000
			NO 20002994 A 11-12-2000
US 6187887	B1	13-02-2001	DE 19806482 A1 19-08-1999
			AT 245666 T 15-08-2003
			CA 2262068 A1 17-08-1999
			DE 59906315 D1 28-08-2003
			EP 0936228 A1 18-08-1999
			ES 2205612 T3 01-05-2004
			JP 11335426 A 07-12-1999